

PAT-NO: JP409041220A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09041220 A  
TITLE: BIODEGRADABLE POLYESTER FIBER

PUBN-DATE: February 10, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMADA, KENJI	
MURASE, SHIGEMITSU	
KAN, YOSHIHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UNITIKA LTD	N/A
CHIKYU KANKYO SANGYO GIJUTSU KENKYU KIKO	N/A

APPL-NO: JP07190056

APPL-DATE: July 26, 1995

INT-CL (IPC): D01F006/62 , D01F008/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the biodegradation rate of the subject fiber having a practically sufficient initial strength by selecting the content of an alkaline inorganic compound to be contained in an aliphatic polyester fiber such as polybutylene succinate.

SOLUTION: This biodegradable polyester fiber is obtained by selecting the content of an alkaline inorganic compound [Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, etc.] to be contained in an aliphatic polyester such as polybutylene succinate or polyethylene succinate within the range of 0.5-10wt.%. Thereby, the resultant fiber has ≥3g/d tensile strength and a desired biodegradation rate.

COPYRIGHT: (C) 1997, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-41220

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/62 8/14	3 0 2		D 0 1 F 6/62 8/14	3 0 2 A Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-190056

(22) 出願日 平成7年(1995)7月26日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(71) 出願人 591178012

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(72) 発明者 山田 健二

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 村瀬 繁満

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル繊維

(57) 【要約】

【課題】 実用に耐え得る優れた初期強度を有し、生分解速度をコントロールすることのできる生分解性ポリエステル繊維を提供する。

【解決手段】 脂肪族ポリエステルにアルカリ性無機化合物を0.5~10重量%含有させた組成物で繊維全体又は繊維の芯部が構成された脂肪族ポリエステルからなる生分解性繊維。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステルにアルカリ性無機化合物を0.5～10重量%含有させた組成物で構成されており、引張強度が3g/d以上であることを特徴とする生分解性ポリエステル繊維。

【請求項2】 芯成分が脂肪族ポリエステルにアルカリ性無機化合物を0.5～10重量%含有させた組成物で構成され、鞘成分がアルカリ性無機化合物を含有しない脂肪族ポリエステルで構成された複合繊維であって、引張強度が3g/d以上であることを特徴とする生分解性ポリエステル複合繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、実用上十分な初期強度を有し、生分解速度をコントロールすることが可能な生分解性ポリエステル繊維に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、漁業や農業、土木用として用いられる産業資材用繊維としては、強度及び耐候性の優れたものが要求されており、主としてポリアミド、芳香族ポリエステル、ビニロン、ポリオレフィン等からなるものが使用されている。しかし、これらの繊維は自己分解性がなく、使用後、海や山野に放置すると種々の公害を引き起こすという問題がある。この問題は、使用後、焼却、埋め立てあるいは回収再生により処理すれば解決されるが、これらの処理には多大の費用を要するため、現実には海や山野に放置され、景観を損なうばかりでなく、鳥や海洋生物、ダイバー等に絡みついて殺傷したり、船のスクリューに絡みついて船舶事故を起こしたりする事態がしばしば発生している。

【0003】このような問題を解決する方法として、生分解性の素材を用いることが考えられ、生分解性繊維が注目されている。

【0004】生分解性繊維の生分解の速度は、用いられるポリマーの種類に最も大きく依存し、一部繊維の太さ（繊維度）や結晶化度にも関係するが、その速度のコントロールは極めて難しい。また、脂肪族ポリエステルのホモポリマーではその生分解速度が遅いという問題もある。

【0005】微生物分解性を有するとともに、機械的強度に優れ、かつ安価に製造しうるプラスチック成形品として、特公平7-37560号公報には、生分解性脂肪族ポリエステル30～60重量%と炭酸カルシウム及び/又は炭酸マグネシウム40～70重量%からなるものが開示されている。

【0006】この公報には、熔融紡糸して繊維状の成形品とすることもできる旨記載されているが、熔融紡糸した具体例は示されていない。実際に熔融紡糸して繊維化する場合、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムを多量に含有させると、製糸性が悪化し、高強度の繊維は得ら

れない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、実用上十分な初期強度を有し、かつ、生分解速度をコントロールすることのできる生分解性ポリエステル繊維を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するもので、その要旨は、次の通りである。

1. 脂肪族ポリエステルにアルカリ性無機化合物を0.5～10重量%含有させた組成物で構成されており、引張強度が3g/d以上であることを特徴とする生分解性ポリエステル繊維。

2. 芯成分が脂肪族ポリエステルにアルカリ性無機化合物を0.5～10重量%含有させた組成物で構成され、鞘成分がアルカリ性無機化合物を含有しない脂肪族ポリエステルで構成された複合繊維であって、引張強度が3g/d以上であることを特徴とする生分解性ポリエステル複合繊維。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明において用いられる脂肪族ポリエステルとしては、ポリ-ε-カプロラクトンやポリ-β-プロピオラクトン、ポリ-3-ヒドロキシブチレートやポリ-3-ヒドロキシバリレート、ポリ-4-ヒドロキシブチレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸等のポリヒドロキシアルカノエート、ポリブチレンサクシネートやポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート等のグリコールとジカルボン酸の縮重合物、上記の共重合体、混合物等が挙げられる。

【0011】これらの脂肪族ポリエステルは、数平均分子量が30000以上のものが製糸性及び得られる繊維の特性の点で好ましい。

【0012】一方、アルカリ性無機化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムに代表される水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウムに代表される炭酸水素化物、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムに代表される炭酸化物、膨潤性層状粘土鉱物であるスメクタイト等が挙げられる。

【0013】アルカリ性無機化合物の添加量は、ポリエステルの種類、繊維の太さ、繊維の結晶化度、アルカリ性無機化合物のアルカリ性の強さの度合い、要求される生分解速度の程度に応じて調節されるが、0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%の範囲とすることが必要である。アルカリ性無機化合物の添加量が0.5重量%未満の場合は、アルカリ性無機化合物を添加する効果が乏しく、分解速度の規制になり得ない。また、この添加量が10重量%より多い場合は、製糸性が悪く、糸質性能の劣

3

った繊維しか得られない。

【0014】複合繊維の場合、芯成分と鞘成分との複合比は、重量で1/5～5/1、好ましくは2/3～3/2とするのが適当である。

【0015】要求される生分解速度の程度に応じて、繊維に含有させるアルカリ性無機化合物の種類（アルカリ性の強さ）と含有量、及び複合繊維の場合の複合比を適切に選定する。

【0016】なお、要求される生分解速度の程度は、①力学的強度の必要保持期間、②使用される環境、③求められる繊維の強伸度、④繊維の形態等によって異なる。

【0017】本発明の繊維は、上記脂肪族ポリエステルチップに直接必要量のアルカリ性無機化合物を添加して製糸するか、脂肪族ポリエステルに必要量以上のアルカリ性無機化合物を練り込んだいわゆるマスターチップを作製し、それを薄めて製糸することによって製造することができる。

【0018】製糸は、常法により、熔融紡糸し、延伸することにより行うことができる。熔融紡糸の温度は、用いられる脂肪族ポリエステルの種類、粘度により異なるが、ポリマーの融点よりも20～200℃程度高い温度とするのが適当である。紡糸温度が低すぎると、熔融押し出しが困難であり、高すぎると熱分解が顕著となり、好ましくない。

【0019】熔融紡出された糸条は空冷又は水冷後、一旦巻き取った後又は巻き取らずにそのまま、1段又は2段以上の多段で冷延伸もしくは熱延伸される。全延伸倍率は、紡糸速度及び目的とする繊維の形状や要求性能により異なるが、通常の紡糸速度の場合、実用上十分な引張強度を有する繊維とするためには、モノフィラメントでは、5.0倍以上、マルチフィラメントでは、2.5倍以上に延伸することが必要である。

【0020】繊維の形態は、マルチフィラメント、モノフィラメント、ステープルのいずれでもよく、使用目的により適宜選定される。

【0021】

【作用】本発明の繊維は、脂肪族ポリエステルにアルカリ性無機化合物を含有させた組成物で構成されているため、アルカリ分解と微生物分解の両方で分解が起こる。すなわち、水分の存在する環境下では、繊維中に存在するアルカリ性無機化合物が一部溶出し、その環境をアルカリ性とするため、ポリエステルが生分解される前に一部アルカリ分解し、低分子量化した後、微生物による生分解が起こる。このため、高強度（高結晶化度）の繊維であっても、分解速度の比較的遅いポリエステルであっても、自然環境中では比較的速やかに分解し、強度が低下するとともに、最終的には完全に分解する。

【0022】複合繊維の場合、鞘成分は生分解速度が比較的遅いため、比較的長期間にわたって初期強度を保持することができる。鞘成分の生分解が進行し、鞘成分に

4

亀裂が入ったり、芯成分が露出したりすると、単一成分繊維の場合と同様に速やかに分解し、強度が低下するとともに、最終的には完全に分解する。

【0023】そして、繊維に含有させるアルカリ性無機化合物の種類（アルカリ性の強さ）と含有量、及び複合繊維の場合の複合比を適切に選定することにより、所望の生分解速度の繊維を得ることが可能となる。

【0024】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、測定、評価法は、次の通りである。

(1) 引張強度特性

JIS L 1013に準じて測定した。

(2) 分解性

試料を土中に1カ月間（単一成分繊維の場合）又は3カ月間（複合繊維の場合）埋設した後、引張強度を測定して、次の3段階で評価した。

◎：強力保持率 0%（繊維の形状が失われ、強力測定不能のもの）

○：強力保持率 50%未満

×：強力保持率 50%以上

【0025】実施例1～4及び比較例1～2

数平均分子量が約40000のポリブチレンサクシネート（PBS）に水酸化カルシウムCa(OH)<sub>2</sub>を表1に示す量で添加したポリマーをエクストルーダー型熔融紡糸機に供給し、温度180℃で熔融し、直径0.5mmの紡糸孔を36個有する紡糸口金を用いて紡出後、横型吹付により冷却固化させ、紡糸油剤を付与した後、1000m/分の速度で引き取り、連続して第1段目延伸倍率1.3倍、総延伸倍率3.5倍で延伸を行い、315d/36fの糸条を得た。

【0026】実施例5

数平均分子量が約40000のPBSとポリエチレンサクシネート（PES）との共重合体（モル比90/10）に水酸化ナトリウムNaOHを2重量%添加したポリマーを実施例1と同様に製糸した。

【0027】実施例6～7

数平均分子量が約40000のPBSに炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>を表1に示す量で添加したポリマーをエクストルーダー型熔融紡糸機に供給し、温度160℃で熔融し、直径2.1mmの紡糸孔を2個有する紡糸口金を用いて紡出後、25℃の水浴中で冷却した後、10m/分の速度で引き取り、直ちに65℃の温水浴中で、延伸倍率5.4倍の第1段目の延伸を行い、次いで長さ3m、温度105℃のオープン中で、全延伸倍率が7.6倍になるように第2段目の延伸を行い、さらに、長さ1.5m、温度100℃のオープン中で0.95倍の弛緩熱処理を行った後、巻き取り、直径0.279mmのモノフィラメントを得た。

【0028】実施例1～7及び比較例1～2で得られた糸条の特性値等を表1に示す。

【0029】

【表1】

		ポリマー	アルカリ性無機化合物		製糸性	強度 (g/d)	伸度 (%)	分解性
			種類	添加量 (重量%)				
実施例	1	PBS	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.5	○	4.9	58.8	○
	2	PBS	Ca(OH) <sub>2</sub>	2.0	○	4.3	50.0	○
	3	PBS	Ca(OH) <sub>2</sub>	5.0	○	4.0	45.2	○
	4	PBS	Ca(OH) <sub>2</sub>	10.0	○	3.4	43.1	◎
比較例	1	PBS	—	0	○	5.5	72.1	×
	2	PBS	Ca(OH) <sub>2</sub>	15.0	△	2.8	42.5	◎
実施例	5	PBS/PBS	NaOH	2.0	○	4.1	52.9	◎
	6	PBS	CaCO <sub>3</sub>	2.0	○	5.8	22.8	○
	7	PBS	CaCO <sub>3</sub>	5.0	○	5.2	20.4	○

注：実施例5のポリマーは、PBSとPBSとのモル比90/10の共重合体。

【0030】実施例1～7では、糸質性能及び分解性の両特性を満足する糸条が得られたが、比較例1では、糸質特性には優れるものの分解性に劣り、比較例2では、製糸性が悪く、糸質特性の劣るものしか得られなかった。

#### 【0031】実施例8～11及び比較例3

数平均分子量が約40000のPBSにCa(OH)<sub>2</sub>を表2に示す量で添加したポリマーを芯成分とし、同じPBSを鞘成分とし、表2に示す芯鞘複合重量比でエクストルーダー型溶融紡糸機に供給し、芯鞘型複合紡糸装置を用い、温度180℃で溶融し、直径0.5mmの紡糸孔を36個有する紡糸口金を用いて紡出後、横型吹付により冷却固化させ、紡糸油剤を付与した後、1000m/分で引き取り、連続して第1段目延伸倍率1.3倍、総延伸倍率3.5倍で2段延伸を行い、315d/36fの複合糸を得た。

#### 【0032】実施例12

数平均分子量が約40000のPBSとPESとの共重合体(モル比90/10)にNaOHを2重量%添加したポリマーを芯成分とし、同じPBSとPESとの共重合体を鞘\*

\*成分とした以外は、実施例8と同様に製糸した。

#### 【0033】実施例13～14

数平均分子量が約40000のPBSにCaCO<sub>3</sub>を表2に示す量で添加したポリマーを芯成分とし、同じPBSを鞘成分とし、表2に示す芯鞘複合重量比でエクストルーダー型溶融紡糸機に供給し、芯鞘型複合紡糸装置を用い、温度160℃で溶融し、直径2.1mmの紡糸孔を2個有する紡糸口金を用いて紡出後、25℃の水浴中で冷却した後、10m/分の速度で引き取り、直ちに65℃の温水浴中で、延伸倍率5.4倍の第1段目の延伸を行い、次いで長さ3m、温度105℃のオープン中で、全延伸倍率が7.6倍になるように第2段目の延伸を行い、さらに、長さ1.5m、温度100℃のオープン中で0.95倍の弛緩熱処理を行った後、巻き取り、直径0.279mmの複合モノフィラメントを得た。

【0034】実施例8～14及び比較例3で得られた糸条の特性値等を表2に示す。

#### 【0035】

【表2】

7			8						
		ポリマー	アルカリ性無機化合物		芯 鞘 複 合 重 量 比	製 糸 性	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	分 解 性
			種 類	添加量 (重量%)					
実 施 例	8	PBS	C a (OH) <sub>2</sub>	0.5	3/2	○	5.1	59.9	○
	9	PBS	C a (OH) <sub>2</sub>	2.0	1/1	○	4.6	55.1	○
	10	PBS	C a (OH) <sub>2</sub>	5.0	1/1	○	4.3	48.3	○
	11	PBS	C a (OH) <sub>2</sub>	10.0	2/3	○	4.0	47.6	◎
比較例 3		PBS	C a (OH) <sub>2</sub>	15.0	1/1	△	2.9	42.7	◎
実 施 例	12	PBS/PBS	N a O H	2.0	1/1	○	4.5	55.6	◎
	13	PBS	C a C O <sub>3</sub>	2.0	3/2	○	6.0	23.2	○
	14	PBS	C a C O <sub>3</sub>	5.0	1/1	○	5.7	22.0	○

注：実施例12のポリマーは、PBSとPBSとのモル比90/10の共重合体。

【0036】実施例8～14では、糸質性能及び分解性の両特性を満足する複合糸が得られたが、比較例3では、製糸性が悪く、糸質特性の劣るものしか得られなかった。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、一般の産業用資材として実用に供することができる初期強度を有し、生分解速度をコントロールすることができ、最終的には完全に分解してしまう生分解性ポリエステル繊維が提供される。\*

\*そして、本発明の生分解性ポリエステル繊維は、漁網や釣り糸等の漁業資材、防虫、防鳥ネットや植生ネットのような農業資材、コンポスト用バッグのような生活資材、野生生物生態調査用発信機取り付け用糸のような生物関連資材、その他一般産業資材用として好適であり、使用後はアルカリによる分解と微生物による分解により速やかに分解されるため、本発明の繊維を使用すれば特別な廃棄物処理を必要とすることなく、公害を防止することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 冠 喜博

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内